

(54) COMPOSITION FOR PRODUCING POLYURETHANE ELASTOMER AND PRODUCTION OF POLYURETHANE ELASTOMER USING THE SAME COMPOSITION

(11) 4-8717 (A) (43) 13.1.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-112207 (22) 27.4.1990
 (71) BANDO CHEM IND LTD (72) YOSHIO TAGUCHI
 (51) Int. Cl. C08G18 67

PURPOSE: To obtain the subject composition, composed of an isocyanate group-terminated urethane prepolymer, an acryloyl or methacryloyl group-terminated urethane prepolymer, etc., and having a moderate Young's modulus and hardness and high impact resilience, compression set and tensile strength.

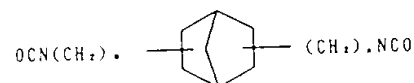
CONSTITUTION: The objective composition is composed of (A) 100 pts.wt. isocyanate group-terminated urethane prepolymer prepared at 1.3-3.0 equiv. ratio of isocyanate-hydroxyl groups, (B) 5-90 pts.wt. (meth)acryloyl group-terminated urethane prepolymer prepared by reacting an isocyanate group-terminated urethane prepolymer with a hydroxyethyl (meth)acrylate, (C) a curing agent composed of an aromatic amine and/or a low molecular weight polyol at 0.9-1.3 equiv. ratio of the curing agent to the active hydrogen of the curing agent and (D) 0.1-10 pts.wt. [based on the component (B)] polymerization initiator.

(54) PRODUCTION OF POLYURETHANE ELASTOMER

(11) 4-8718 (A) (43) 13.1.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-110317 (22) 27.4.1990
 (71) MITSUI TOATSU CHEM INC (72) KEISUKE FUKUDA(3)
 (51) Int. Cl. C08G18 75

PURPOSE: To obtain the subject elastomer, capable of facilitating casting operation and improved in water resistance of cured products by reacting a specific organic polyisocyanate with a polyhydroxy compound and then curing the resultant polyurethane prepolymer with an aromatic polyamine.

CONSTITUTION: An alicyclic-aliphatic diisocyanate expressed by the formula (m) and (n) are 1-5 is initially used as an organic polyisocyanate and made to react with a polyhydroxy compound (preferably a polyether polyol such as polytetramethylene ether glycol) to provide a polyurethane prepolymer having terminal NCO groups. The aforementioned prepolymer is then cured with an aromatic polyamine (e.g. 4,4'-diaminodiphenylmethane) to afford the objective elastomer. Furthermore, e.g. 2,5(6)-diisocyanatomethyl-bicyclo[2.2.1]heptane is cited as the compound expressed by the formula.



(54) POLYURETHANE ELASTOMER COMPOSITION OF LOW HEAT BUILD-UP PROPERTY

(11) 4-8719 (A) (43) 13.1.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-110321 (22) 27.4.1990
 (71) MITSUI TOATSU CHEM INC (72) KEISUKE FUKUDA(3)
 (51) Int. Cl. C08G18/76, C08G18 54

PURPOSE: To obtain the subject composition, having reduced heat build-up properties and low loss elastic modulus and excellent in durability by curing a specific terminal NCO group-containing polyurethane prepolymer with an aromatic polyamine.

CONSTITUTION: The objective composition is prepared by initially reacting (A) an organic polyisocyanate composed of a mixture of 2,4- and 2,6-tolylene diisocyanate (2,4- and 2,6-TDI) containing $\geq 1\text{wt.}\%$ 2,6-isomer with (B) a polyhydroxy compound composed of polytetramethylene glycol having 1.2-2 ratio (M_w/M_n) and 500-4000 average molecular weight alone or a mixture prepared by blending the aforementioned polytetramethylene glycol with a low molecular glycol having ≤ 400 molecular weight in an amount of $\leq 20\%$ based on the total amount of the polyhydroxy compound, providing a polyurethane prepolymer having $\leq 1\%$ unreacted TDI content and NCO groups of the 2,6-TDI as terminal NCO groups and then curing the resultant polyurethane prepolymer with an aromatic polyamine.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-8719

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 G 18/76
18/54

識別記号

NFH
NE J

庁内整理番号

7602-4 J
7602-4 J

⑭ 公開 平成4年(1992)1月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 低発熱性ポリウレタンエラストマー組成物

⑯ 特 願 平2-110321

⑰ 出 願 平2(1990)4月27日

⑱ 発 明 者	福 田 恵 介	東京都町田市成瀬2751-2
⑱ 発 明 者	渡 辺 均	神奈川県横浜市戸塚区平戸3-42-7-112
⑱ 発 明 者	谷 真 由 美	神奈川県横浜市神奈川区子安通1-7-7
⑱ 発 明 者	羽 生 田 義 雄	神奈川県横須賀市上町3-40
⑲ 出 願 人	三井東圧化学株式会社	東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
⑳ 代 理 人	弁理士 最上 正太郎	

日 月 年 日 時 分

1. 発明の名称

低発熱性ポリウレタンエラストマー組成物

2. 特許請求の範囲

有機ポリイソシアナートとポリヒドロキシ化合物とを反応せしめて得た分子末端にイソシアナート基を有するポリウレタンプレポリマーを芳香族ポリアミンにより硬化してポリウレタンエラストマーを製造する方法において、

該ポリウレタンプレポリマーが

(1) 2,6-異性体を1重量%以上含有する2,4-及び2,6-トリレンジイソシアナートの混合物と、Mw/Mn比が1.2~2.0で平均分子量が500~4,000のポリテトラメチレンエーテルグリコール単独若しくはこれに分子量400以下の低分子グリコールを該ポリヒドロキシ化合物全量に対して20重量%以下含有する混合物とを反応させ、

(2) 未反応トリレンジイソシアナートの含有量を1重量%以下とし、

(3) 2,6-トリレンジイソシアナートのイソシアナート基がポリウレタンプレポリマーの末端イソシアナート基として含有されることを特徴とする低発熱性ポリウレタンエラストマー組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ポリウレタンエラストマー組成物に関し、特に発熱性を低下せしめたポリウレタンエラストマー組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来、ポリウレタンエラストマーの製造方法としては、アジブレン、パイブラセン、サイアナブレン等に代表されるトリレンジイソシアナートとポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリエステルポリオール等のポリオールとを反応して得た分子末端にイソシアナート基を有するポリウレタンプレポリマーを芳香族ポリアミンにより硬化させる方法が知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

ポリウレタンエラストマーは、耐摩耗性、機械強度、反発弾性等が優れるため、ロール、ソリッドタイヤ、ベルト等に広く使用されている。しかし、動的な繰り返し荷重を受けると内部発熱により溶融破壊する欠点を有している。

(課題を解決するための手段)

ポリウレタンエラストマーの発熱性を低下させる目的で、米国特許4182825号には、未反応トリレンジイソシアナートの含有量を低下させる方法が開示されているが、ポリウレタンプレポリマーを製造する際のNCO基とOH基の当量比が2付近であるためオリゴマーが生成する。特開昭60-245624号には、ポリウレタンプレポリマーを製造する際に2,6-異性体比含有量の高いトリレンジイソシアナートを使用する方法が開示されているが、米国特許4182825号と同様にポリウレタンプレポリマーを製造する際のNCO基とOH基の当量比が2付近であるためオリゴマーが生成する。特開昭61-221215号および特開昭63-278923号には、大過剰のトリレンジイソシアナートとポリオール

を反応させることにより、オリゴマーの生成を抑制しプレポリマー化反応が終了後、未反応のトリレンジイソシアナートを除去する方法が開示されているがいずれも不十分である。

本発明者らは鋭意研究した結果、2,6-異性体を1重量%以上含有する2,4-及び2,6-トリレンジイソシアナートの混合物とMw/Mn比が1.2~2.0で平均分子量が500~4,000のポリテトラメチレンエーテルグリコール単独若しくはこれに分子量400以下の低分子グリコールをポリヒドロキシ化合物全量に対して20重量%以下含有する混合物と反応させ、該ポリウレタンプレポリマー中の未反応トリレンジイソシアナートの含有量を1重量%以下とし、かつ、2,6-トリレンジイソシアナートのイソシアナート基がポリウレタンプレポリマーの末端イソシアナート残基として含有するポリウレタンプレポリマーを芳香族ポリアミンにより硬化することにより、得られたポリウレタンエラストマーの発熱性が低下することを見出し本発明に至った。

即ち本発明は、次の通りである。

有機ポリイソシアナートとポリヒドロキシ化合物とを反応せしめて得た分子末端にイソシアナート基を有するポリウレタンプレポリマーを芳香族ポリアミンにより硬化してポリウレタンエラストマーを製造する方法において、

該ポリウレタンプレポリマーが

- (1) 2,6-異性体を1重量%以上含有する2,4-及び2,6-トリレンジイソシアナートの混合物とMw/Mn比が1.2~2.0で平均分子量が500~4,000のポリテトラメチレンエーテルグリコール単独若しくはこれに分子量400以下の低分子グリコールを該ポリヒドロキシ化合物全量に対して20重量%以下含有する混合物とを反応させ、
- (2) 未反応トリレンジイソシアナートの含有量を1重量%以下とし、
- (3) 2,6-トリレンジイソシアナートのイソシアナート基がポリウレタンプレポリマーの末端イソシアナート基として含有されることを特徴とする低発熱性ポリウレタンエラストマー組成物。

本発明に使用する有機ポリイソシアナートは2,6-異性体を1重量%以上含有する2,4-及び2,6-トリレンジイソシアナートの混合物である。

本発明に使用するMw/Mn比が1.2~2.0、好ましくは1.2~1.8で平均分子量が500~4,000のポリテトラメチレンエーテルグリコールは、特開昭60-42421号に記載されているように、混合溶媒により後処理をする方法、または特開昭59-221326号に記載されているようにテトラヒドロフランに1~8分子の水を配位又は存在させた、ヘテロポリ酸を含んでなる触媒を用いて重合する方法等により得られる。

本発明に使用する分子量400以下の低分子グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール等が使用できる。これらの低分子グリコールの使用量はヒドロキシ化合物全量に対して20重量%以下である。この範囲以上ではポ

リウレタンブレポリマーの粘度が高くなり芳香族ポリアミンとの混合が困難になる。

本発明に使用する芳香族ポリアミンとしては、メチレンビス(o-クロロアニリン) (MOCA)、1,2-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン (Cyanacure)、トリメチレングリコール-p-アミノベンゾエート (Polacure 740M)、3,5-ジメチルチオ-2,4-トルエンジアミンと3,5-ジメチルチオ-2,6-トルエンジアミンの80/20重量%混合物 (Ethacure 300)等が使用できる。

(実施例)

本実施例において、

- ・ Mw/Mn 比：ゲルパーメーションクロマトグラフィーにより測定した。
- ・ 末端 TDI の分析：色材第45巻、第88頁(1972)記載の NMR 法により測定した。
- ・ 硬化物物性：JIS K-6301 に準じて測定した。
- ・ 粘弾性：DMS (セイコー電子製)により、

得られたポリウレタンブレポリマーの NCO 基含有量は 6.21 重量%、粘度は 5,100cps/25℃、未反応トリレンジイソシアナート含有量は 0.16 重量%であった。

NMR 法により末端 NCO 基は 2,6-異性体のものであることが判明した。

このようにして得たポリウレタンブレポリマー 100 重量部を 80℃で減圧脱泡し、あらかじめ 120℃で溶解したメチレンビス(o-クロロアニリン) (MOCA) を NCO 基と NH₂ 基の当量比が 1.1 になるように加え、泡を巻き込まないように攪拌後、100℃に加熱したモールドに注型し 100℃で 24 時間硬化させた。DMS により、損失弾性率を、また、前述の方法により、走行試験を行った。

測定結果は表-1 に示すように損失弾性率および発熱温度が低く耐久時間が長かった。

比較例 1

攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた三つ口フラスコに、Mw/Mn 比が 2.2 で 分子量が 1,000

10Hz の周波数で 25、50、75℃の損失弾性率を測定した。

- ・ 倉庫試験：直径が 75mm、長さ 200 mm のシャフト付きの鉄芯にポリウレタンエラストマーを 17.5mm の厚さになるように注型してテストロールを成形する。このテストロールに 4 t の荷重をかけて 100rpm の速度で回転させ、ポリウレタンブレポリマーの発熱温度およびポリウレタンブレポリマーが破壊するまでの耐久時間を測定した。

実施例 1

攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた三つ口フラスコに、Mw/Mn 比が 1.6 で分子量が 1,000 のポリテトラメチレンエーテルグリコールを 1,000 g 及び 2,6-異性体を 50 重量%含有する 2,4-及び 2,6-トリレンジイソシアナートの混合物 870g を装入し、窒素気流中で 80℃で 4 時間反応させた後、分子蒸留装置 (柴田科学器械工業製) にて未反応トリレンジイソシアナートを除去した。

0 のポリテトラメチレンエーテルグリコールを 1,000g 及び 2,6-異性体を 50 重量%含有する 2,4-及び 2,6-トリレンジイソシアナートの混合物 870g を装入し、窒素気流中で 80℃で 4 時間反応させた後、分子蒸留装置 (柴田科学器械工業製) にて未反応トリレンジイソシアナートを除去した。

得られたポリウレタンブレポリマーの NCO 基含有量は 6.22 重量%、粘度は 6,700cps/25℃、未反応トリレンジイソシアナート含有量は 0.18 重量%であった。

NMR 法により末端 NCO 基は 2,6-異性体のものであることが判明した。

このようにして得たポリウレタンブレポリマーを実施例 1 と同様の方法で処理した。

測定結果は表-1 に示すように損失弾性率および発熱温度が高く耐久時間が短かった。

比較例 2

攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた三つ口フラスコに、Mw/Mn 比が 1.6 で分子量が 1,000

のポリテトラメチレンエーテルグリコールを1.00g及び2,6-異性体を0.8重量%含有する2,4-及び2,6-トリレンジイソシアナートの混合物348gを装入し、窒素気流中で80℃で4時間反応させた。

得られたポリウレタンプレポリマーのNCO基含有量は6.30重量%、粘度は7,500cps/25℃、未反応トリレンジイソシアナート含有量は2.0重量%であった。

NMR法の末端NCO基検出によつては2,6-異性体を確認できなかった。

このようにして得たポリウレタンプレポリマーを実施例1と同様の方法で処理した。

測定結果は表-1に示すように損失弾性率および発熱温度が高く耐久時間が短かった。

実施例2

攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた三つ口フラスコに、Mw/Mn比が1.8で分子量が1,500のポリテトラメチレンエーテルグリコールを1.50g及び2,6-異性体を50重量%含有する2,4-及び2,

混合後のMw/Mn比は2.1であった。

攪拌機、温度計、窒素導入管を備えた三つ口フラスコに、上記の割合で混合したポリテトラメチレンエーテルグリコールを1,500g及び2,6-異性体を50重量%含有する2,4-及び2,6-トリレンジイソシアナートの混合物870gを装入し、窒素気流中で80℃で4時間反応させた後、分子蒸留装置(兼田科学器械工業製)にて未反応トリレンジイソシアナートを除去した。

得られたポリウレタンプレポリマーのNCO基含有量は4.54重量%、粘度は9,500cps/25℃、未反応トリレンジイソシアナート含有量は0.22重量%であった。

NMR法により末端NCO基は2,6-異性体のものであることが判明した。

このようにして得たポリウレタンプレポリマーを実施例1と同様の方法で処理した。

測定結果は表-1に示すように損失弾性率および発熱温度が高く耐久時間が短かった。

6-トリレンジイソシアナートの混合物870gを装入し、窒素気流中で80℃で4時間反応させた後、分子蒸留装置(兼田科学器械工業製)にて未反応トリレンジイソシアナートを除去した。

得られたポリウレタンプレポリマーのNCO基含有量は4.58重量%、粘度は6,500cps/25℃、未反応トリレンジイソシアナート含有量は0.23重量%であった。

NMR法により末端NCO基は2,6-異性体のものであることが判明した。

このようにして得たポリウレタンプレポリマーを実施例1と同様の方法で処理した。

結果は表-1に示すように損失弾性率および発熱温度が低く耐久時間が長かった。

比較例3

Mw/Mn比が1.6で分子量が1,000のポリテトラメチレンエーテルグリコールを1,000g及びMw/Mn比が2.2で分子量が2,000のポリテトラメチレンエーテルグリコールを1,000g混合した。

表-1 硬化物物性

	実施例1	比較例1	比較例2	実施例2	比較例3
プレポリマー (重量部)	100				
MOCA (重量部)	17.9	18.0	18.2	13.2	13.1
硬化条件 (℃×時間)	100×24				
硬 度 (JIS A)	97	97	95	91	91
100%モジュラス (kg/cm ²)	173	171	134	89	87
300%モジュラス (kg/cm ²)	404	395	295	156	151
破断時強さ (kg/cm ²)	504	495	422	338	327
伸 び (%)	320	310	360	410	400
引張強さ (kg/cm ²)	131	128	124	94	92
反発弾性 (%)	48	45	43	56	53
圧縮永久変形 (%)					
(70℃×22時間)	30	31	32	27	28
粘弾性測定結果					
損失弾性率 25℃	1.18×10 ⁻⁷	2.3×10 ⁻⁷	2.6×10 ⁻⁷	8.6×10 ⁻⁸	1.1×10 ⁻⁷
50℃	8.8.6×10 ⁻⁸	1.2×10 ⁻⁷	1.4×10 ⁻⁷	5.4×10 ⁻⁸	7.7×10 ⁻⁸
75℃	4.4.8×10 ⁻⁸	6.9×10 ⁻⁸	7.8×10 ⁻⁸	3.3×10 ⁻⁸	4.5×10 ⁻⁸
走行試験結果					
発熱温度 (℃)	74	80	86	76	85
耐久時間 (時間)	57	28	3	43	24

〔 発 明 の 効 果 〕

本発明のポリウレタンエラストマーは損失弾性率低く又走行試験時の発熱温度低く且つ耐久時間が長かった。

特許出願人 (312)	三井東圧化学株式会社
代 理 人 (7524)	最 上 正 太 郎